

XP-002274298

P.D. 00-00-00
P. 1-2

1/1 - (C) FILE CA

AN - 134:134146 CA

ED - Entered STN: 22 Feb 2001

TI - Activated carbon fibers, manufacture of the fibers and activated carbon fiber fabrics, and batteries electrodes

IN - Murakami, Shigeru; Mashuko, Tsutomu; Nanba, Yoichi; Maeda, Kazunori

PA - Showa Denko K. K., Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

IC - ICM D03D015/12

ICS H01G009/058;H01M4/58;C01B31/08

CC - 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)

FAN.CNT 1

PATENT NO. KIND DATE APPLICATION NO. DATE

PN - JP2001040548 A 20010213 JP 1999-207045 19990722 <--

PR - JP 1999-207045 19990722

AB - The carbon fibers are carbonized and activated cellulose fibers having d. .gtoreq.0.2g/cm³, intrinsic vol. resistivity .ltoreq.0.2 .OMEGA..cm, and sp. surface area .gtoreq.900 m²/g. The fibers are prepd. by heating cellulose fibers in CaCO₃ contg. .gtoreq.5% MgCO₃ at .ltoreq.10.degree./h to .gtoreq.800.degree. and heating at 800.degree. for 1 wk. Activated carbon fiber fabrics are prepd. from cellulose fiber fabrics in a similar manner. The cellulose fiber fabrics may be impregnated with a phosphate salt soln. or H₃BO₃ soln. before the heat treatment, and the treated fabric may further impregnated with a resin powder and heat treated at the m.p. of the resin. Battery electrodes use the fabrics.

ST - battery electrode activated carbon fiber fabric manuf; calcium carbonate activated carbon fiber manuf; magnesium carbonate activated carbon fiber manuf

IT - Carbon fibers, uses

RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(activated; properties and manuf. of activated carbon fiber fabrics from cellulose fabrics for battery electrodes)

IT - Fluoropolymers, uses

RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)

(manuf. of activated carbon fiber fabrics contg. melted teflon power for battery electrodes)

IT - Battery electrodes

Electric resistance

Surface area

(properties and manuf. of activated carbon fiber fabrics from cellulose fabrics for battery electrodes)

IT - 7784-30-7, Aluminum phosphate 10043-35-3, Boric acid, uses

RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)

(aluminum phosphate in manuf. of activated carbon fiber fabrics for

battery electrode

IT - 471-34-1, Calcium carbonate, uses 546-93-0, Magnesium carbonate

RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)

(magnesium contg. calcium carbonate in manuf. of activated carbon fiber fabrics for battery electrodes)

IT - 9002-84-0, Teflon

RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)

(manuf. of activated carbon fiber fabrics contg. melted teflon power for battery electrodes)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001040548
PUBLICATION DATE : 13-02-01

APPLICATION DATE : 22-07-99
APPLICATION NUMBER : 11207045

APPLICANT : SHOWA DENKO KK;

INVENTOR : MAETA KAZUNORI;

INT.CL. : D03D 15/12 H01G 9/058 H01M 4/58 // C01B 31/08

TITLE : ACTIVE CARBON FIBER, ACTIVE CARBON FIBER CLOTH AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an active carbon fiber and an active carbon fiber cloth good in volume resistivity, density and specific surface area suitable for an electric double layer capacitor according to a simple process at a low cost.

SOLUTION: The active carbon fiber or active carbon fiber cloth is produced by baking a cellulosic fiber or its woven cloth together with calcium carbonate containing magnesium carbonate at $\geq 800^{\circ}\text{C}$ at $\leq 10^{\circ}\text{C/h}$ heat-up rate for ≥ 1 weeks. Otherwise, the active carbon fiber or active carbon fiber cloth is produced by dipping the cellulosic fiber or its woven cloth in an aqueous solution of a phosphoric salt or an aqueous boric acid and baking the dipped cellulosic fiber or woven cloth according to the same method or dipping the cellulosic fiber woven cloth in water or the same aqueous solution, hot pressing the dipped cellulosic fiber or woven fabric and then baking the hot pressed cellulosic fiber woven cloth by the same method. According to the method, the active carbon fiber cloth having $\geq 0.2 \text{ g/cm}^3$ density, $\leq 0.2 \Omega\text{cm}$ volume resistivity and $\geq 900 \text{ m}^2/\text{g}$ specific surface area is produced and a sufficient capacity usable as a carbon sheet for an electric double layer capacitor is obtained.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-40548

(P2001-40548A)

(43)公開日 平成13年 2月13日 (2001.2.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート*(参考)
D 0 3 D 15/12		D 0 3 D 15/12	Z 4 G 0 4 6
H 0 1 G 9/058		H 0 1 M 4/58	4 L 0 4 8
H 0 1 M 4/58		C 0 1 B 31/08	A 5 H 0 0 3
// C 0 1 B 31/08		H 0 1 G 9/00	3 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-207045

(22)出願日 平成11年 7月22日 (1999.7.22)

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社
東京都港区芝大門 1 丁目13番 9 号

(72)発明者 村上 繁

長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工
株式会社大町工場内

(72)発明者 増子 努

長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工
株式会社大町工場内

(74)代理人 100094237

弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性炭素繊維、活性炭素繊維布及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】電気二重層コンデンサに適する体積固有抵抗、密度、比表面積の良好なる活性炭素繊維、活性炭素繊維布を簡単な工程かつ安価に得る。

【解決手段】セルロース質繊維、又はその織布を炭酸マグネシウムを含む炭酸カルシウムと共に昇温速度10℃/h r以下で1週間以上かけて800℃以上に焼成する。また、セルロース質繊維、又はその織布をリン酸塩水溶液、あるいはホウ酸水含浸後、同法にて焼成。またセルロース質繊維織布に水、又は同様の水溶液を含浸後、加熱プレス後、同法にて焼成する。この方法により、密度0.2g/cm³以上、体積固有抵抗0.2Ωcm以下、比表面積900m²/g以上の活性炭素繊維布が得られ、電気二重層コンデンサ用炭素シートとして使用可能な十分な容量が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】セルロース質繊維の織布を炭化、賦活処理して得られる密度 0.2 g/cm^3 以上、体積固有抵抗 $0.2\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、比表面積 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭素繊維布。

【請求項2】セルロース質繊維を、炭酸マグネシウムを5重量%以上含んだ炭酸カルシウムとともに昇温速度 10°C/hr 以下で1週間以上の時間をかけて 800°C 以上に焼成することを特徴とする活性炭素繊維の製造法。

【請求項3】水分を1重量%以上含んだセルロース質繊維織布を、圧力 100 g/cm^2 以上、温度 100°C 以上で加熱プレス後、該織布を炭酸マグネシウムを5重量%以上含んだ炭酸カルシウムとともに昇温速度 10°C/hr 以下で1週間以上の時間をかけて 800°C 以上に焼成することを特徴とする活性炭素繊維布の製造法。

【請求項4】セルロース質繊維にリン酸塩水溶液をリン酸塩換算1～10重量%含浸後、該繊維を炭酸マグネシウムを5重量%以上含んだ炭酸カルシウムとともに昇温速度 10°C/hr 以下で1週間以上の時間をかけて 800°C 以上に焼成することを特徴とする活性炭素繊維の製造法。

【請求項5】セルロース質繊維織布にリン酸塩水溶液をリン酸塩換算1～10重量%含浸し、圧力 100 g/cm^2 以上、温度 100°C 以上で加熱プレス後、該織布を炭酸マグネシウムを5重量%以上含んだ炭酸カルシウムとともに昇温速度 10°C/hr 以下で1週間以上の時間をかけて 800°C 以上に焼成することを特徴とする活性炭素繊維布の製造法。

【請求項6】セルロース質繊維にホウ酸水をホウ酸換算0.05～5重量%含浸後、該繊維を炭酸マグネシウムを5重量%以上含んだ炭酸カルシウムとともに昇温速度 10°C/hr 以下で1週間以上の時間をかけて 800°C 以上に焼成することを特徴とする活性炭素繊維の製造法。

【請求項7】セルロース質繊維織布にホウ酸水をホウ酸換算0.05～5重量%含浸し、圧力 100 g/cm^2 以上、温度 100°C 以上で加熱プレス後、該織布を炭酸マグネシウムを5重量%以上含んだ炭酸カルシウムとともに昇温速度 10°C/hr 以下で1週間以上の時間をかけて 800°C 以上に焼成することを特徴とする活性炭素繊維布の製造法。

【請求項8】セルロース質繊維がセルロース質繊維織布状である請求項2、4、6いずれか記載の方法により活性炭素繊維布を製造する方法。

【請求項9】請求項1記載の活性炭素繊維布に樹脂粉末を充填後、樹脂粉末の溶解する温度にて加熱処理してなる樹脂含有率が3～20重量%の活性炭素繊維布。

【請求項10】請求項1または9記載の活性炭素繊維布を使用した電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気伝導性、ガス透過性、強度、生産性等に優れ、比表面積が大きい活性炭素繊維、活性炭素繊維布及びその製造法に関するものであり、特に電気二重層コンデンサ、リチウムイオン二次電池、亜鉛空気電池、溶剤回収用、等々に有用なる活性炭素繊維、活性炭素繊維布及びその製造法に関する。また、それを使用した電池用電極に関する。

【0002】

【従来の技術】活性炭素繊維は、粒状活性炭と比較し、外表面積が大きく、細孔が表面に存在するために吸着性能が優れ、繊維状のため紙状、織布状等多様な形態に加工できることと合わせ、多くの商品に使用されている。近年、特にその電気伝導性と加工のしやすさから、電気二重層コンデンサの電極シート、亜鉛空気電池用負極、等の電子機器用材料、あるいは吸着性から溶剤回収用等の様々な分野で活用されている。

【0003】活性炭素繊維は、各社により様々な原料、製法にて製造されており、セルロース系の活性炭素繊維として東洋紡績から商品名「K-フィルター」、ポリアクリロニトリル(PAN)系として東邦レーヨンから商品名「ファインガード」、フェノール・ノボラック系としてクラレケミカルより商品名「クラクティブ」、ビッチ系として大阪ガスより商品名「リノベス」等の各商品が市販されている。しかしながら、これらの炭素繊維からなるシートについてみると、シートとして使用するために、抄紙したり樹脂等のバインダーで成形したりする必要がある。この場合、活性炭素繊維以外のバインダーを混ぜたものは、バインダーの含有分だけ吸着等の性能が低下する。また、活性炭素繊維のみからなるシートについてみると、セルロース系の活性炭素繊維を用いると強度が低く、ポリアクリロニトリル系、フェノール・ノボラック系活性炭素繊維を用いたものは強度は強いものの、体積固有抵抗が高いという欠点がある。電極材として大電流を流すために重要な体積固有抵抗を下げるためには、焼成温度を上げざるをえず、そうすると活性炭機能が低下してしまうというジレンマがある。また、シートとしての体積固有抵抗を下げるため、電気伝導度の良い黒鉛粉を混ぜる等の考案も数多く出されているが、混合したもののシート化の段階で、先に述べたようなバインダーあるいは黒鉛粉の含有分だけ活性炭含有量が減る為、シートとしての活性炭機能が低下するので問題である。

【0004】近年、電気二重層コンデンサの電極関連、特に大容量用の電極として高密度、体積固有抵抗の低い、比表面積の大きいことと同時に、安価な活性炭シートが求められている。このためには、原料として混抄、シート化工程等が必要なく、安価に容易に使用できる原料であること、その後の活性炭化工程が簡単なこと等から、原料として、あらかじめ織られた織布、その中でも

容易に入手できるセルロース繊維織布を使用することが考えられる。

【0005】電気二重層コンデンサへの炭素繊維シートとしてセルロース系活性炭素繊維に注目したものに関しては、例えば特開昭58-206116では、渦巻き状に巻かれた電気二重層キャパシタの電極として使用する例が開示されており、その原料としてセルロース系繊維からなる不織布または織布を炭化後、賦活活性化させた炭素繊維シートを使用する旨が開示されている。しかし、例示されているシートの嵩密度、比表面積等は、現在の大容量化にあっては、かなり小さなものである。また、セルロース繊維織布を従来技術でそのまま炭化後、水蒸気等の賦活を試みると、布の収縮による亀裂、しわが発生し、大面積のものを得ることが困難であった。

【0006】賦活の方法については、現状、水蒸気、炭酸ガス等のガスによる賦活方法が一般的に用いられている。しかし、この方法では、大量の炭素繊維布を処理するためには、賦活のために炉内で高温下、上記ガスと接触反応させることが必要であり、反応炉のような大掛かりな設備が必要となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】セルロース繊維織布は、市販に大量に出回っており容易に購入できる。更に、これを出発原料として利用し、炭化、更には賦活することにより上記電極に適する活性炭素繊維布が得られれば、出発原料を新たに加工作成することなく、そのまま原料形状を残した活性炭素繊維布が、大量に安価な活性炭シートとして使用できる。しかし、先に述べたように、セルロース系繊維織布を出発原料とした活性炭シート用に適した特性を有する活性炭素繊維布を安価に、簡単な工程、にて製造することは、現状技術では困難であった。

【0008】活性炭素繊維布の性能としては、一般にセル内に詰め込まれる活性炭の量が多いほど、コンデンサとしての性能はアップするため、シート状電極として使用する場合は、シートの見掛け密度は、電解液の注入に支障の無い限り、大きいほど容量が上がり好ましい。コンデンサとしては、比表面積が大きいほど良いことは勿論である。更に、シート状電極としては、捲回して締め上げられて使用されるため、強度、柔軟性とともによりなる体積固有抵抗の低減が求められている。

【0009】これらの各種特性を確保した活性炭素繊維布について、セルロース質繊維、その織布から製造することは、新たな発想の飛躍が必要であった。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記状況に鑑み鋭意検討した結果、セルロース質繊維又はセルロース質炭素繊維織布を、炭酸マグネシウムを5重量%以上含んだ炭酸カルシウムとともに昇温速度10℃/hr以下で1週間以上の時間をかけて800℃以上に焼成す

ることを特徴とする活性炭素繊維の製造法。水分を1重量%以上含んだセルロース質繊維織布を、圧力100g/cm²以上、温度100℃以上で加熱プレス後、該織布を炭酸マグネシウムを5重量%以上含んだ炭酸カルシウムとともに昇温速度10℃/hr以下で1週間以上の時間をかけて800℃以上に焼成することを特徴とする活性炭素繊維の製造法。セルロース質繊維又はセルロース質繊維織布にリン酸塩水溶液をリン酸塩換算1~10重量%含浸後、該繊維を炭酸マグネシウムを5重量%以上含んだ炭酸カルシウムとともに昇温速度10℃/hr以下で1週間以上の時間をかけて800℃以上に焼成することを特徴とする活性炭素繊維の製造法。セルロース質繊維織布にリン酸塩水溶液をリン酸塩換算1~10重量%含浸し、圧力100g/cm²以上、温度100℃以上で加熱プレス後、該織布を炭酸マグネシウムを5重量%以上含んだ炭酸カルシウムとともに昇温速度10℃/hr以下で1週間以上の時間をかけて800℃以上に焼成することを特徴とする活性炭素繊維の製造法。セルロース質繊維又はセルロース質繊維織布にホウ酸水をホウ酸換算0.05~5重量%含浸後、該繊維を炭酸マグネシウムを5重量%以上含んだ炭酸カルシウムとともに昇温速度10℃/hr以下で1週間以上の時間をかけて800℃以上に焼成することを特徴とする活性炭素繊維の製造法。セルロース質繊維織布にホウ酸水をホウ酸換算0.05~5重量%含浸し、圧力100g/cm²以上、温度100℃以上で加熱プレス後、該織布を炭酸マグネシウムを5重量%以上含んだ炭酸カルシウムとともに昇温速度10℃/hr以下で1週間以上の時間をかけて800℃以上に焼成することを特徴とする活性炭素繊維の製造法。を發明した。また、これらの製法により、電気二重層コンデンサ用の電極シート用に適したセルロース質繊維の織布を炭化、賦活処理して得られる密度0.2g/cm³以上、体積固有抵抗0.2Ω・cm以下、比表面積900m²/g以上の活性炭素繊維布。および上記7)の活性炭素繊維布に樹脂粉末を充填後、樹脂粉末の溶融する温度にて加熱処理してなる樹脂含有率が3~20重量%の活性炭素繊維布。を新たに發明した。更に9)これらを使用した電池用電極。が好特性を発揮することを見いだした。

【0011】

【発明の実施の形態】更に詳細に本発明について説明する。セルロース質の繊維は、固相炭化する繊維であり、本発明の製法に適している。本発明は、活性炭素繊維布及びその上位概念の活性炭素繊維についての発明であるが、実際には、シート状で使用される活性炭素繊維布が主眼であるので、活性炭素繊維布について主として説明する。また、その原料としてのセルロース質繊維は、セルロース質繊維織布の上位概念であり、加熱プレス工程を除けば同様の製法の製造原料となり得る。従って、本発明の原料は、必ずしもセルロース質繊維織布に限定さ

れるものではない。

【0012】本発明の製法の第一の発明であるとともに、以下の製法発明の基本となっている原料、焼成、賦活方法について説明する。出発原料のセルロース質繊維は、綿、麻等の天然セルロース繊維でも、ビスコース繊維でも、ビスコース人絹、アセテート人絹等の人造セルロース繊維でもかまわない。セルロース質繊維織布は、平織り、綾織り、縐子織り等種々の織り方があるが、活性炭シート用に活性炭素繊維布を得ようとする場合は、平織り布を用いることが強度的に好ましく、また、面内の均一性にも優れている。セルロース質の繊維からなる平織り布は厚さ方向の繊維の配向成分が多く、固相炭化することで、この配向成分が製品に反映されるため、圧縮強度も大きい製品が得られる。

【0013】次に、本製法の特徴である賦活方法について述べる。本製法第1の発明の賦活の特徴は、炭化のための昇温中において、繊維（繊維織布）と共に炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムにより発する炭酸ガスを利用することにより、また、その昇温速度に特徴がある。炭酸カルシウムを熱分解すると、約900℃にて熱分解ガスである炭酸ガスを放出するが、単に炭酸カルシウムと一緒にセルロース質繊維を焼成するよりは、より低温で炭酸ガスに晒されたほうが、より多孔質の活性炭素繊維になることを本発明者等は知見した。

【0014】この知見に基づき鋭意検討を重ねた結果、炭酸カルシウムに炭酸マグネシウムを少量混ぜることによって、より低温で炭酸カルシウムの熱分解が起こり炭酸ガスを発生させることができることがわかった。炭酸マグネシウムは、炭酸カルシウムに比べて、熱分解温度が低く、同じように熱分解し、炭酸ガスを発生するが、高価である。炭酸カルシウムに少量の炭酸マグネシウムを混ぜて使用することで安価に高性能の活性炭素繊維を得ることができる。

【0015】炭酸マグネシウムの量は、炭酸カルシウムと合わせた重量の5重量%以下では、炭酸カルシウム単独の場合と得られる特性は殆ど変わらない。また、50重量%以上では、効果は変わらず、これ以上の炭酸マグネシウムの添加は無駄であるので、好ましくは5～50重量%である。炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの量は、セルロース質繊維に対して重量比で1～5倍量が好ましい。5倍量を超えては、賦活が進みすぎて活性炭収量が少なくなり、また性能も低下する。1倍量未満では、十分な比表面積が得られない。なお、上記は装置により変動があるので、事前に適正値を定めておく必要がある。また、フロマイト（ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ）のような結晶形のものも併用して使用することが可能である。

【0016】本発明においては、セルロース質繊維と炭酸マグネシウムを少量含んだ炭酸カルシウムを同じ容器に詰め、昇温速度10℃/hr以下で一週間以上の時間

をかけ、800℃以上に昇温することにより炭化と賦活を一工程で行おうとするものである。長時間かけ焼成することにより、炭化歩留まりが上がり、また長時間かけて賦活することにより、電気抵抗が低く、強度の大きい高性能の活性炭素繊維とすることが出来る。

【0017】本発明においては、炭酸マグネシウムを含む炭酸カルシウムは、該繊維と混合して、あるいは繊維織布と積層して密閉容器に入れ加熱する。従って、加熱炉は、容器の大きさ、個数等を勘案して決めれば良いのであって、前記昇温条件を満足していれば、電気炉、アチソン炉、ガス炉等、既存のいかなる装置、炉も利用することが出来る。

【0018】なお、この炭酸ガスに繊維が晒され始める温度は、750℃以下が、高性能活性炭素繊維を得るには、好ましい。この方法により、比較的低温から長時間かけて賦活反応を進めることにより、通常の800℃以上での焼成後、賦活を行う方法に比較して、比表面積およびコンデンサとしての容量は2割以上の向上が見られた。焼成温度が低すぎると電気伝導性、強度が不足する。また、1300℃を超えるとカーボンの結晶化が進み、比表面積が低下し、結果として、コンデンサに用いた時の容量が劣ってくる。活性炭素繊維としては、800～1300℃、好ましくは800～1100℃で焼成することが好ましい。

【0019】次に第2の発明として、前記したように、電気二重層コンデンサ用あるいはリチウムイオン二次電池用等の電極シートとして使用する場合、電解液の充填に支障のないかぎり、電極シートの見掛け密度は、高いほうがより容量を上げることができ好ましい。このため、本発明者らは、セルロース質繊維の織布に水分を含ませた状態で熱プレスし、焼成前の布の見掛け密度を上げると、前記同様に焼成、賦活を行った後、得られる活性炭素繊維布の見掛け密度が上がることを見出し、本製法を案出した。このセルロース質繊維織布は、先に述べたように、強度、及び面内均一性の点で、平織り布が好ましい。水分は、1%以上含まねないと加熱プレス効果が小さい。温度は、水分を蒸発させるため、100℃以上が好ましいが、上げすぎると繊維の酸化が起こり、強度が低下するので、100～300℃の温度が適当である。プレスの圧力は、布を引き締め密度を上げるためのものである。本法では、このため100g/cm²以上の圧が必要である。圧は、布が所定の密度になれば良いのであって、布の種類により異なる。また、加圧時間は、5分以上程度が必要である。

【0020】第3の発明として、本原料のセルロース質繊維にリン酸塩水溶液を含浸させた後、同様の焼成、賦活を行うことにより炭化歩留まりが極めて向上し、得られる活性炭素繊維の電気抵抗の低減、強度の向上に大きな効果が見られる。リン酸塩としては、リン酸アルミニウム、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、等使用でき

るが、水溶液として含浸させるには、リン酸アルミニウムが水溶性で取り扱いが楽であり好ましい。リン酸塩水溶液は、リン酸塩量としてリン酸塩換算で1重量%以上を含浸させないと効果が少なく、10重量%を超えると上記効果が飽和する。先の第2の発明にて述べたと同じように、本発明でもセルロース質繊維織布にリン酸塩水溶液を含浸させた後、同条件の加熱プレスを行いその後、本基本発明の焼成、賦活を行うことにより、得られた活性炭素繊維布の密度の向上が期待できる。

【0021】第4の発明として、セルロース質繊維にホウ酸水を含浸させ、その後本発明の基本製法にて焼成、賦活をおこなうことにより、コンデンサとしての容量向上が期待できる。ホウ素は、炭素材に混ぜ焼成、黒鉛化する場合の黒鉛化度を向上させるものとして知られているが（特開平8-314422）、本法では、電気抵抗の低減に伴い、電極用シートとして使用したときの容量特性の向上が見られた。ホウ酸水の含浸量は、ホウ酸換算で0.05重量%以下では効果が少なく、5重量%以上では、逆に容量性能が低下する。先の発明で述べた加圧プレスの効果は、このホウ酸水の含浸においても見られ、セルロース質繊維織布にホウ酸水含浸後、前記と同条件の加熱プレスを行い、その後本基本発明法による焼成、賦活を行えば、更に密度の向上それに伴う強度の向上が見られる。

【0022】本製法により製造された活性炭素繊維布は、セルロース質繊維織布を炭化、賦活したもので、セルロース質繊維織布は平織りが好ましい。これにより製造された活性炭素繊維布は、密度0.2g/cm³以上、体積固有抵抗0.2Ωcm以下、かつ比表面積900m²/g以上の特性をそなえており、電気二重層コンデンサ、リチウムイオン二次電池等の電極シートとして好適である。密度は、いわゆる高密度であり、比表面積は、いわゆる窒素ガスによるBET法にての測定値である。

【0023】本発明のもうひとつの形態としては、上記特性の活性炭素繊維布に樹脂粉末を充填後、樹脂粉末の溶融する温度にて加熱処理した活性炭素繊維布で樹脂含有率が3~20重量%の布である。本発明活性炭素繊維布に更に樹脂を溶融含浸させることにより強度の大幅な向上が期待でき、かつ樹脂含浸による電気抵抗の増加や比表面積の低下等の特性の低下がみられない。樹脂は、熱硬化性、熱可塑性のものどちらでも良く、例えばテフロン系のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、そのヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）やペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、ポリふつ化ビニリデン（PVDF）、やポリプロピレン（PP）、フェノール樹脂等の粉末樹脂を分散液中で含浸させた後、溶融温度に加熱し溶融含浸させる。樹脂は、3重量%未満では効果が少なく、20重量%を超えると活性炭機能が低下する。

【0024】本発明による活性炭素繊維布は、セルロース質繊維からなる平織り織布を焼成しているため、もとの繊維の糸自体が柔らかく、剛直な炭素繊維を織った炭素繊維布に比べ繊維が寝ておらず、貫層方向の配向度合いが大きく、貫層方向の電気伝導性、強度特性にも優れる。セルロース質炭素繊維は、固層炭化するため焼成炭化前の布の有する繊維形態をそのまま製品である活性炭素繊維布に反映するのでハンドリンクしやすい。また長時間焼成を実施しているために、体積固有抵抗が低くなり電極材料として好適である。本発明の他の形態は、上記の活性炭素繊維布を使用した電池用電極であり、本発明による活性炭素繊維布を電極シートとして活用できる。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、本実施例においては、本発明による効果を明確にするため平織り布を原料に用いた例を示すが、当然他のセルロース質繊維、及び繊維織布についても用いることが可能である。

【0026】（実施例1）原料として厚さ0.3mmの市販平織り綿布（糸は2本撚りしたもので、太さは約15μm）を用いてテスト用グリーンサンプルとした。グリーンサンプルを400mm角に裁断し黒鉛板に挟持した状態で炭酸マグネシウムを10重量%含んだ炭酸カルシウムの粉末に埋めて、ステンレスサガー（寸法500×500×200mm）内にセットし、電気炉にてアルゴン雰囲気下、一週間かけて該サガーを加熱し、800℃、900℃、1100℃の各温度に焼成し、処理温度の異なる3種の活性炭素繊維布を作った。得られた炭素繊維布は、いずれも厚さ約0.2mm、サイズ約330mm角の外観良好なもので、焼成前のグリーンサンプルである平織り綿布の形態を残していた。これら各温度に焼成された活性炭素繊維布を20×110mmに切断し引張強さ、体積固有抵抗等の諸物性を測定した。高密度は、マイクロメーター、ノギスにて寸法測定し、化学天秤による重量測定値とから計算した。

【0027】引張強さは、20×110mm角サンプルを0.5mm/min速度で引張り、最大の耐荷重を測定し断面積あたりの強さを計算した。体積固有抵抗は、4端子法により、比表面積は、窒素ガスによるBET法により測定した。更に活性炭素繊維布を20mm角に切断した後、有機電解液（2M-テトラエチルメチルアンモニウム4フッ化ボライド/プロピレンカーボネイト液）に真空含浸し、電極シートとした。この電極シートを2枚使用し、ガラス繊維セパレータを介し、白金集電板にて単セルを作製し20mA/cm²で2.5Vの充電を行った後、20mA/cm²で放電し、電圧降下と流れた電流量からコンデンサ容量を計算し、1対の電極シートの合計重量乾燥重量で割って単位重量あたりの容量を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0028】(実施例2) 実施例1と同じ平織り綿布に水を霧吹きして、水分を7%含ませた後、150℃、1kg/cm²、10分の条件で加熱プレスした。ついで実施例1と同様に焼成炭化賦活処理し外観良好な活性炭素繊維布を得た。これも実施例1同様に諸物性の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0029】(実施例3) 実施例1と同じ平織り綿布にリン酸アルミニウム水溶液を含浸し、リン酸アルミニウムを4重量%染み込ませた。ついで、実施例1と同様に焼成炭化賦活処理し外観良好な活性炭素繊維布を得た。10 活性炭素繊維布中に残ったリン酸アルミニウム熱処理物を酸洗、水洗、乾燥して除去してから、実施例1と同様にして諸物性を測定した結果を表1に示す。

【0030】(実施例4) 実施例1と同じ平織り綿布にリン酸アルミニウム水溶液を含浸し、リン酸アルミニウムを5重量%含有させた後、150℃、1kg/cm²、10分間の条件で加熱プレスした。ついで、実施例1と同様に焼成炭化賦活処理し、外観良好な活性炭素繊維布を得た。活性炭素繊維布中に残ったリン酸アルミニウム熱処理物を酸洗、水洗、乾燥して除去してから、実 20 施例1と同様にして諸物性を測定した。その結果を表1に示す。

【0031】(実施例5) 実施例1と同じ平織り綿布にホウ酸水を含浸し、ホウ酸を0.5重量%染み込ませた。ついで、実施例1と同様に焼成炭化賦活処理し、外観良好な活性炭素繊維布を得た。これを実施例1と同様にして諸物性を測定した。その結果を表1に示す。

【0032】(実施例6) 実施例1と同じ平織り綿布に*

* ホウ酸水を含浸し、ホウ酸を0.5重量%染み込ませた後、150℃、1kg/cm²、10分間の条件で加熱プレスした。ついで、実施例1と同様に焼成炭化賦活処理し、外観良好な活性炭素繊維布を得た。これを実施例1と同様にして諸物性を測定した。その結果を表1に示す。

【0033】(実施例7) 実施例1で得られた活性炭素繊維布に三井デュボンフロケミカル(株)製FEPテフロンディスパーション水溶液を含浸し、テフロンを5 10 重量%含有させた後、黒鉛板にはさみ、大気中320℃、100g/cm²の荷重下30分間プレスし、テフロン樹脂を溶解させた。これにより、外観良好な、活性炭素繊維布を得た。これも、実施例1と同様にして諸物性を測定した。その結果を表1に示す。

【0034】(比較例1) 市販のフェノール樹脂系の活性炭素繊維シートについて、実施例1と同様な方法にて諸物性を測定した。その結果を表1に示す。

(比較例2) 市販のポリアクリルニトリル系活性炭素繊維シートについて、実施例1と同様な方法にて諸物性を測定した。その結果を表1に示す。

【0035】

【発明の効果】本発明により得られる活性炭素繊維布は、安価な市販のセルロース質繊維織布等を用いて、高性能かつ大量生産可能な低コスト製法により、電気二重層コンデンサ用の電極シート等に使用可能な材料である。

【表1】

	原料	製造条件			特性					
		含浸	加熱プレス (焼成前)	焼成温度 ℃	引張強さ kgf/cm ²	体積固有抵抗 mΩ・cm	比表面積 m ² /g	コンデンサ容量 F/g	密度 g/cc	
実施例1	セルロース質綿織 平織布(2本織)	なし	なし	800	22	173	1320	38	0.27	
				900	25	82	1441	41	0.28	
				1100	21	41	1245	34	0.29	
実施例2	同上	水分7%	150℃ 1kg/cm ² 10分	800	28	113	1315	37	0.35	
				900	29	88	1402	42	0.39	
				1100	29	31	1256	36	0.40	
実施例3	同上	リン酸Alミ4%	なし	800	28	128	1351	38	0.34	
				900	28	72	1439	40	0.38	
				1100	29	35	1300	35	0.37	
実施例4	同上	リン酸Alミ5%	150℃ 1kg/cm ² 10分	800	30	105	1331	38	0.37	
				900	30	54	1412	40	0.40	
				1100	31	30	1299	35	0.42	
実施例5	同上	ホウ酸0.5%	なし	800	22	126	1316	43	0.28	
				900	28	56	1377	48	0.28	
				1100	23	36	1251	48	0.30	
実施例6	同上	ホウ酸0.5%	150℃ 1kg/cm ² 10分	800	28	99	1277	43	0.34	
				900	31	51	1335	47	0.35	
				1100	27	26	1222	43	0.38	
実施例7	同上	焼成後テフロン処理	なし	800	40	183	1230	36	0.48	
				900	48	90	1336	39	0.51	
				1100	41	53	1170	33	0.53	
比較例1	フェノール樹脂系				24	1005	1315	36	0.27	
比較例2	ポリアクリルニトリル系				25	1377	804	17	0.19	

フロントページの続き

(72)発明者 南波 洋一
長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工
株式会社大町工場内
(72)発明者 前多 一則
長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工
株式会社大町工場内

F ターム(参考) 4G046 HA02 HB05 HB06 HC03 HC05
HC06
4L048 AA05 AA42 AA46 AA48 AC09
BA01 CA01 CA15 DA24 DA40
EB05
5H003 AA01 BA01 BA02 BA05 BB01
BC02 BD00 BD01 BD04 BD05